

87: 159128r Reaction of potassium superoxide with bromine and iodine in dimethyl sulfoxide. Martinson, V.; Zaula, L.; Runere, V. (Rizh. Politekh. Inst., Riga, USSR). *Latu. PSR inat. Akad. Vestis. Kim. Ser.* 1977, (4), 398-401 (Russ). reaction of Br and I with  $\text{KO}_2$  in  $\text{Me}_2\text{SO}$  soln. gives the corresponding K halide. The amt. of K was detd. by iodometry with bi-ampereometric detection of the titrn. end point.

87: 159129s Catalytic reduction of nitrogen by a sodium amalgam. Didenko, L. P.; Ovcharenko, A. G.; Shilov, A. E.; hilova, A. K. (Inst. Khim. Fiz., Chernogolovka, USSR). *inet. Katal.* 1977, 18(4), 1078-9 (Russ). It was obsd. that if the redn. of a methanolic soln. of  $\text{MoCl}_5$  by Na amalgam is conducted in the presence of a Mg salt, then solns. of  $\text{Mo(III)}$  complexes formed during this process give reproducible results, the subsequent redn. of N, as well as other nonsatd. substrates, by Na amalgam. Methanolic solns. of  $\text{MoCl}_5$  reduced by Na amalgam without Mg salts, gave poorly reproducible results. The redn. of N,  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  by Na amalgam in the presence of Mo complexes ( $\text{Mo/Mg}$  1:1) at room temp. was studied.

87: 159130k Effect of cesium, zinc and thallium cations on the adsorption and electroreduction of maleic acid on a platinum electrode. Khidirov, Sh. Sh.; Khazova, O. A.; Andreev, V. N.; Kazarinov, V. E.; Vasil'ev, Yu. B. (Daghest. Gos. Univ., Makhachkala, USSR). *Elektrokimiya* 1977, 13(9), 1275-81 (Russ). By using the method of complex potentiodynamic pulses and tracer atoms, the joint adsorption of  $\text{Zn}^{2+}$  and maleic acid [110-16-7] was studied, during which competition takes place for the adsorption site between the mols. of maleic acid and  $\text{Zn}^{2+}$  ions. The competition depends on the electrode potential and on the ratio of concns. A decrease in the rate of electroredn. of maleic acid occurs exponentially with increase in filling of the surface by Zn and is related to the decrease in filling of the surface by org. mols. Cations of Cs, Zn, and Tl decrease the rate of electroredn. of maleic acid inversely proportional by a fractional degree to the bulk concn. of the additive cations.

87: 159131m A new study of the electrochemical oxidation of the phenothiazine ring. I. The case of phenothiazine and its 3 and 7 disubstituted derivatives. Cauquis, Georges; Deronzier, Alain; Lepage, Jean Luc; Serve, Denis (Dep. Rech. Fondam., CEN Grenoble, Grenoble, Fr.). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1977, (3-4, Pt. 2), 295-302 (Fr). The anodic processes of some

photoelectrolytic processes assocd. with the impurity doped crystals are discussed.

87: 159134g New in Life, Science, and Technology. Construction and Architecture Series, No. 13: Corrosion in Industrial Construction and Protection from It. (Novoe v Zhizni, Nauke, Tekhnike. Seriya Stroitel'stvo i Arkhitektura, No. 13: Korroziya v Promyshlennom Stroitel'stve i Zashchita ot Nee) Ivanov, F. M. (Znanie: Moscow, USSR). 1977. 64 pp. rub 0.12.

87: 159135r Electrolytic and Chemical Conversion Coatings: a Concise Survey of Their Production, Properties and Testing. Biestek, Tadeusz; Weber, Jerzy (Portcullis Press: Redhill, Engl.). 1976. 432 pp. £17. Translated from Pol

87: 159136s Electropolishing device. Damgaard, Lavritz Gudmund. (Struers K/S) Ger. Offen. 2,551,359 (Cl. C25F7/00), 26 May 1977. Dan. Appl. 75/5,102, 12 Nov 1975; 10 pp. The electropolishing bath is loosely covered and this cover has an opening through which the bath contacts the object to be polished, and may contain a 2nd opening to permit gas to escape. The bath is stirred magnetically, and rests on spacers between it and an outer container. The bath has a hole in the bottom so that electrolyte can pass from the bath to the outer container. The cooling jacket can either be around the outside of the container, or around the outside of the bath (and thus inside the container).

87: 159137t Sealing of anodized aluminum. Ohta, Toshiyuki Japan. 77 06,258 (Cl. C25D11/18), 21 Feb 1977. Appl. 70/41,470, 15 May 1970; 2 pp. Division of Japan. Koho 74 46,222. Anodized Al and its alloys are electrochem. sealed using a.c. or periodic polarity reversal d.c. in an alk. soln. contg. inorg. acid salt(s) of polyvalent ( $\geq 2$ ) metal(s) and amine. The sealed Al and its alloys exhibit good corrosion resistance. Thus, Al anodized in an aq. 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soln. (at 1 A/dm<sup>2</sup> for 30 min) was washed well, then a.c. electrolytically treated in an aq. soln. contg. 0.5% Co phosphate and 3%  $\text{NH}_3$  at 20 V for 3 min, then washed, and dried at 50°. The sealed Al had better corrosion resistance than the control which was sealed in aq. 3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soln. contg. 0.5% Co phosphate.

87: 159138a Coatings of aluminum and its alloys. Page, J. L. (Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa.) 77 68,833 (Cl.

Best Available Copy

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>

C 25 D 11/18  
C 25 D 11/20  
C 25 D 13/04  
B 05 D 3/00  
B 05 D 7/14

⑥ 日本分類

12 A 40  
12 A 42  
24(7) A 12  
24(7) B 4

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭52-6258

# 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和 52 年(1977) 2 月 21 日

庁内整理番号 6567-42

発明の教 1

(全 2 頁)

1

## ④ アルミニウムの封孔処理方法

① 特 願 昭 47-116338

② 出 願 昭 45(1970)5月15日

③ 特 願 昭 45-41470の分割

④ 発 明 者 出願人に同じ

⑤ 出 願 人 太田敏行

松戸市松戸新田17の109

## 発明の詳細な説明

本発明は電解酸化したアルミニウムを水溶性2価以上の金属の無機酸塩にアミンを加えたアルカリ水溶液中に浸漬して変極電解することを特徴とするアルミニウムの封孔処理方法に関するものである。

電解酸化したアルミニウムをたとえば、ニッケル、コバルト、クロム、銅、カドミウム、チタン、マンガン、モリブデン、カルシウム、マグネシウム、バナジウム、金、銀、鉛、亜鉛の硝酸、硫酸、塩酸、醋酸、酢酸、酒石酸、クロム酸、リン酸の塩即ち、水溶性2価以上の金属塩の酸性液を電解液として交流電解して、酸化皮膜の微孔内に金属塩を吸着して、金属の酸化物又は水酸化物として不溶性にして蓄積し、着色すると共に封孔する方法は、特公昭38-1715により知られており、25 世界的に有名な特許である。

ところが、この方法は酸性液中で交流電解するため、微孔内に金属塩が吸着して酸化物又は水酸化物となつて析出蓄積して着色すると共に封孔も行なわれるが、多量の酸も吸着される。このため、30 交流電解後軽く水洗して乾燥すると、残存する酸により、封孔した金属酸化物又は水酸化物が再溶解して表面に浸出し、著しく変色又は脱色するだけでなく、封孔効果も消滅し、耐食性が劣化する欠点がある。

又電解着色後、これを軽く水洗し、水性塗料中で電着塗装すると、酸が塗料中に浸出して塗料を

劣化させるだけでなく、微孔内の封孔した金属酸化物又は水酸化物は酸と相乗効果をあらわし、電気化学的に更に激しく再溶解して金属イオンとなり微孔外にとびだし、脱色又は変色すると共に、5 塗料を更に劣化させ、塗膜が異常となり、金属酸化物又は水酸化物による封孔効果も消滅し、塗膜が傷ついたり、剝離したりすると、耐食性が著しく悪化する。

又電解着色後熱水中で処理して、酸化アルミニウムの水和化合物を形成させて更に水和封孔しようとしても、酸は封孔を妨害する性質があるため、封孔が行なわれにくい。

本発明はこれらの欠点を解決したものである。

即ち、特公昭38-1715のように、2価以

15 上の金属塩の酸性水溶液中で、電解酸化したアルミニウムを交流電解するのでなく、水溶性の2価以上の金属の無機酸塩にアミンを積極的に加えたアルカリ性水溶液中で変極電解する方法である。

アミンを使用した理由は、アミンが弱アルカリ性で揮発性であるという性質を利用し、酸を使用することの弊害をなくし、微孔内の金属酸化物又は水酸化物の析出蓄積を大として、封孔をより容易に大とし、水溶性塗料の水溶化を大として安定性を大とし、しかも、余分のアミンは揮発して、酸化皮膜より自然に除去することができ、耐食性が向上するからである。

水溶性2価以上の金属の無機酸塩のアミンアルカリ性水溶液中で変極電解すると、金属塩が吸着されて酸化物又は水酸化物となつて析出蓄積して封孔するが、アミンも同時に吸着されるため、酸性液を使用した場合に比し、この析出蓄積による封孔が極めて大となる。しかも、封孔した金属酸化物又は水酸化物の放置中における再溶解がなく、変色したり又は脱色したりすることがないため、

35 これを軽く水洗して乾燥しただけで従来品より、十分に耐食性のすぐれた製品となる。

又変極電解後軽く水洗し、これを水性塗料中で

3

電着塗装すると、微孔内には既に酸が存在せず、塗料が安定化するアミンが吸着しているため、アミンが塗料中に浸出しても劣化することがなく、又電着時、微孔内に析出蓄積して封孔した金属酸化物又は水酸化物の再溶解も殆どなくなり、変色又は脱色も少く、微孔内の封孔の消滅もなくなり、その上電着によるレジン塗膜による外部からの封孔も加わつて、塗膜の平滑な着色度および耐食性にすぐれた電着製品となる。又塗膜が傷ついたり、又は剝離しても、従来品のように耐食性が悪化する

ことがない。  
又電極電解後これを熱水中等で処理して、更に水和封孔させると、封孔を促進するアミンが微孔内に存在するため、封孔が著しく促進される。

水溶性2価以上の金属塩としては、前記特公第38-1715に使用されているものが普通であり、たとえば、亜鉛、カドミウム、コバルト、銅、ニッケル等が適当であり、無機酸は硫酸、硝酸、リン酸、クロム酸等の通常の酸が適当である。

金属塩は0.1~20%位が普通である。

アミンはメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン等の通常のアミン又はアンモニアが適当である。

アミンは大体20%以下で使用する。

電解は交流電解、又は陽極電解と陰極電解のくり返し電解、交直併用電解等の変極電解が適当であるが、交流電解が最も好しい。電圧の大きさは、大体2~80Vで、時間は1秒から10分位が適当である。

水性塗料は水溶性のものが最も好しい。水性塗料はアミンでアルカリ性にしておくこと、および親水性溶剤を加えて水溶化を助けることが好しい。

本発明は電解酸化したアルミニウムに卓効があるが、無数の多孔質を有する電導体、化成処理したアルミニウム、マグネシウム等にも効果がある。

実施例 1

4

10%硫酸中で1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30分陽極酸化したアルミニウムを水洗し、0.5%のリン酸コバルト、3%のアンモニアを加えた水溶液に浸漬し、20Vで3分交流電解した。これを軽く水洗し、50℃で乾燥した。

これは、3%のアンモニアの代りに、3%の硫酸にした他は全く同一にしてテストしたものに比し、変色はなく、耐食性にも著しくすぐれていた。

実施例 2

10%硫酸中で1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30分陽極酸化したアルミニウムを水洗し、0.5%の硝酸ニッケル、5%のジエタノールアミンを加えた水溶液に浸漬し、7Vで3分交流電解した。これを軽く水洗した後、pH 9.0にトリエチルアミンでした10%水溶性アクリルレジン塗料に浸漬し、140Vで2分陽極電着した。水洗後200℃で10分加熱硬化した。

これは、5%のジエタノールアミンの代りに、5%の硫酸にした他は全く同一にしてテストしたものに比し、塗料の劣化はなく、塗膜は平滑で変色もなく、塗膜剝離後の耐食性も著しくすぐれていた。

又製品の耐食性にもすぐれていた。

実施例 3

10%硫酸中で1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で30分陽極酸化したアルミニウムを水洗し、0.5%の硫酸ニッケル、4%のトリエチルアミンを加えた水溶液に浸漬し、20Vで5分交流電解した。これを95℃の熱水中で10分更に処理した。

これは、4%のトリエチルアミンの代りに、4%の硫酸にした他は全く同一にしてテストしたものに比し、変色はなく、耐食性にも著しくすぐれていた。

⑦特許請求の範囲

1 電解酸化したアルミニウムを水溶性2価以上の金属の無機酸塩にアミンを加えたアルカリ性水溶液に浸漬して変極電解することを特徴とするアルミニウムの封孔処理方法。